

## ⑫ 公開特許公報(A)

平4-74707

⑤Int.Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬公開 平成4年(1992)3月10日

C 01 B 33/143

6971-4G

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全6頁)

⑭発明の名称 コロイダルシリカの製造方法

⑰特 願 平2-179644

⑱出 願 平2(1990)7月9日

⑲発 明 者 小 島 美 穂 三重県四日市市東邦町1番地 三菱化成ポリテック株式会社  
四日市研究所内⑳出 願 人 日本モンサント株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目1番1号  
社

㉑代 理 人 弁理士 田 中 宏

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

コロイダルシリカの製造方法

## 2. 特許請求の範囲

1. ケイ酸アルカリ水溶液を、イオン交換によってアルカリ金属を除去し、これに酸化剤と鉱酸を添加した後、その一部を熟成させ、しかる後、これにアンモニア、または、塩基性有機化合物を添加して塩基性ケイ酸水溶液とし、該ケイ酸水溶液に前記の酸化剤と鉱酸を添加したケイ酸水溶液の残部を、徐々に滴下することを特徴とする、コロイダルシリカの製造方法。

2. 原料のケイ酸アルカリ水溶液は、ケイ酸含量が1-10重量%、pHが7以上である請求項第1項に記載のコロイダルシリカの製造方法。

3. 酸化剤は、過酸化水素水、次亜塩素酸、亜硝酸からなる群から選ばれた一種または二種以上のものであり、その濃度は、0.01-1重量%である請求項第1項に記載のコロイダルシリカの製造方法。

4. 鉱酸は、塩酸、硝酸、および臭酸からなる群

から選ばれた一種または二種以上のものであり、その添加量は、ケイ酸水溶液のpHが1.0-2.0の範囲になるような量である請求項第1項に記載のコロイダルシリカの製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、アルカリ金属を除去したケイ酸水溶液よりコロイダルシリカを製造する方法に関し、特に、アルカリ金属を除去したケイ酸水溶液より塩基性有機化合物の存在下でシリカ粒子を迅速に成長させるコロイダルシリカの製造方法に関する。(従来の技術)

コロイダルシリカは、シリカの分散液であって、紙の表面処理剤、高分子材料の改質剤、フィルム表面処理剤、研磨剤等に用いられているが、次に、金属元素を含まない高純度のものが要望されるようになった。殊に、最近では、電子技術の発展にともない金属元素等の不純物含有量の少ないシリカゾルが望まれている。

従来、コロイダルシリカの製造方法としては、

ケイ酸アルカリを原料とし、Na, K等のアルカリ金属存在下で粒子成長させる方法が一般的に良く知られている。しかし、この方法では、金属元素の含有量が少ないシリカゾルを得ることはできない。

アルカリ金属を含まないシリカ粒子を成長させる方法として、例えば、特開昭61-155810号公報に、SiO<sub>2</sub>含量 1.5-8重量%のオリゴケイ酸溶液を調整し、その一部にアンモニアを加えて、pH7-10で60-98℃の温度に加熱してヒールゾルを調整し、このヒールゾルにアンモニアを添加したオリゴケイ酸溶液の残部を、徐々に滴下してコロイド粒子を成長させる方法が示されている。

又、特開昭64-18910号公報には、酸性シリカゾルをアンモニアまたはアミンを基礎とする塩基性環境中で、ゾル粒子を成長させる方法が示されている。

しかしながら、これらの方法は、従来のアルカリ金属存在下でシリカゾルを粒子成長させる方法と比較して、成長速度が遅く、時間を要する。

(発明が解決しようとする課題)

するのである。

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明に於いて、原料として使用できるケイ酸アルカリ水溶液については、市販されているJIS規格の水ガラスが安価に入手できるので好ましい。しかし、これに限らずケイ酸アルカリの水溶液であれば何れも使用可能である。本発明にあつては、ケイ酸アルカリ水溶液の濃度としては、シリカ含量を1-10重量%に希釈したものが好ましい。

本発明では、まず、ケイ酸アルカリ水溶液をイオン交換によって、アルカリ金属を除去してケイ酸水溶液にする。アルカリ金属をイオン交換によって除去するには、陽イオン交換法により、通常の操作条件によればよい。

本発明の方法によるときは、ケイ酸水溶液に酸化剤と鉬酸を添加する。しかる後、一部を熟成させ、これに塩基性有機化合物を添加したものに、前記の残部の酸化剤と鉬酸を添加した酸性ケイ酸水溶液を、徐々に添加する。この工程は、シリカの微細な核粒子を形成させた後、その核粒子とケ

従って、本発明は、従来法の上記の欠点を解決したものであつて、アルカリ金属を含まないケイ酸溶液より塩基性有機化合物の存在下でシリカ粒子を迅速に成長させ、金属元素等の不純物含有量の少ないコロイダルシリカを効率よく製造する方法を提供するものである。

(課題を解決するための手段)

本発明の要旨は、ケイ酸アルカリ水溶液を、イオン交換によってアルカリ金属を除去し、これに酸化剤と鉬酸を添加した後、その一部を熟成させる。しかる後、これにアンモニアまたは塩基性有機化合物を添加して塩基性ケイ酸水溶液とし、該塩基性ケイ酸水溶液に前記の酸化剤と鉬酸を添加したケイ酸水溶液の残部を、徐々に滴下することを特徴とするコロイダルシリカの製造方法である。

即ち、本発明は、ケイ酸水溶液に酸化剤を添加して重縮合反応を促進させると共に、鉬酸を添加してケイ酸水溶液を安定化し、アンモニア又は塩基性有機化合物の存在下でのコロイド粒子の成長を促進させ、コロイダルシリカの製造時間を短縮

イ酸を重縮合反応させてシリカ粒子を成長させるものである。

即ち、ケイ酸水溶液に酸化剤を添加することにより、ケイ酸は不安定となり、重縮合反応が促進されてシリカ粒子の成長は速くなる。重縮合反応速度を促進させるためには、酸化剤の濃度が0.01%-1重量%になるように添加する。0.01重量%以下では反応速度を促進させることはできず、又、1重量%以上添加するとゲル化反応が進むので目的が達せられない。

使用する酸化剤としては、過酸化水素水、次亜塩素酸、亜硝酸のいずれか、或はそれらを組み合わせたものを用いることができる。

酸化剤の添加により、ケイ酸水溶液は、酸化剤を添加しないケイ酸水溶液に比べてゲル化し易い。したがって、酸化剤を添加したケイ酸水溶液に鉬酸を添加して酸性化し、ゲル化時間が長くなるように調整する必要がある。通常、ゲル化時間を長くするために、pHを1-2の範囲になるように調整する。

pHの調整のために使用する鉱酸としては、塩酸、硝酸、臭酸などを用いることができる。

本発明における熟成は、シリカの微細な核粒子を成長させるものであり、0-98℃の範囲で行うことができるが、ケイ酸水溶液の安定性を考慮して、適宜所要時間を決定する。低温で行う場合は長時間必要とするが、高温で行う場合は短時間でよい。通常、70-98℃の範囲で0.5-4時間行うのが好ましい。熟成時間が所定の時間より長いとケイ酸水溶液はゲル化する。

本発明においては、熟成後、アンモニア又は塩基性有機化合物を添加して安定なケイ酸水溶液とする。使用する塩基性有機化合物としては、モノエタノールアミン、メチルアミン、ジメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミンなどを用いることができる。これらは、一種でも二種以上であってもよい。これら塩基性化合物の添加量は、ケイ酸水溶液のpHを9-12の範囲とする量であるのが好ましい。pHが9以下では、次の工程であるケイ酸水溶液添加中にpHが低下し、不安定領域に入り

とができる。

(発明の効果)

本発明は、以上述べた工程を採用することによって、アルカリ金属を含まないコロイダルシリカを工業的に製造することができるという格別顕著な効果を示すので、その産業上の利用価値は極めて大である。

(実施例)

以下、実施例及び比較例に基づき本発明を具体的に説明する。

実施例及び比較例において、粒子成長速度の測定方法としては、熟成後、塩基性物質を添加したケイ酸水溶液に、酸化剤及び鉱酸を添加した残部のケイ酸水溶液を添加中にサンプルを抽出して測定した。サンプルの抽出は、添加後、15分または30分毎に行なった。

粒子成長速度の測定手段としては、分光光度計で波長が300nmの光の透過率によって行なった。測定用セルとしては、10mm角のものを使用した。透過率の低下が速いほど粒子成長が速いことを示

ゲル化する恐れがある。又、pH12以上では粒子の成長が遅い。

本発明によるときは、アンモニア又は塩基性有機化合物を加えてpHを9-12に調整したケイ酸水溶液に、前記の酸化剤及び鉱酸を添加したケイ酸水溶液の残部を、温度90-120℃で攪拌下に添加し、シリカを成長させる。攪拌は、反応液を循環させることにより行い、ケイ酸水溶液の添加は、循環経路途中で行うとよい。添加速度は、添加速度/反応液の循環速度の値が50-150の範囲になるようであるのが好ましい。添加速度/循環速度の値を50以下または150以上にすると粒子の成長速度が遅くなる。

以上述べたように、本発明は、ケイ酸アルカリ水溶液をイオン交換によってアルカリ金属を除去した後、酸化剤と鉱酸を添加し、一部を熟成させ、しかる後、有機性の塩基を添加したものに、残部の酸化剤と鉱酸を添加したケイ酸水溶液を、徐々に滴下することによって、シリカ粒子の成長を促進させ、安定なシリカゾルを効率よく製造するこ

す。

実施例1

市販のケイ酸ソーダ濃厚溶液(日本化学協業株式会社製、Jケイ酸ソーダ3号)をシリカ含量5重量%に希釈した。この水溶液を活性化されたカチオン性のイオン交換樹脂(日本練水㈱販売 ダイアイオンSK1B)に通し、ケイ酸ソーダからナトリウムを除去した。この水溶液に、過酸化水素水と塩酸を加えて、シリカ濃度が4重量%、過酸化水素水濃度が0.1重量%、塩酸濃度が0.1重量%のケイ酸水溶液1020gを得た。この水溶液のpHは1.5であり、そのゲル化時間は、常温でおよそ72時間であった。このケイ酸水溶液の一部320gを90℃の温浴で2時間熟成させた。熟成させた後、20gのモノエタノールアミンに、攪拌しながら添加した。このときのpHは10.7であった。この溶液を100℃に加熱し、250g/minの速度で循環させながら、残部のケイ酸水溶液700gを約2.3g/minの速度で約5時間添加し、pH10.3、シリカ濃度3.92重量%のシリカゾル1040gを得た。ケイ酸水溶液の添加は、循環途中で行

った。

得られたコロイダルシリカの粒子成長速度を測定した。その結果を第1図1に示した。

#### 実施例2

市販のケイ酸ソーダ濃厚溶液(日本化学工業株式会社製、Jケイ酸ソーダ3号)をシリカ含量5重量%に希釈した。この水溶液を活性化されたカチオン性のイオン交換樹脂(日本練水機販売 ダイアイオンSK1B)に通し、ケイ酸ソーダからナトリウムを除去した。この水溶液に、過酸化水素水と塩酸を加えて、シリカ濃度が4重量%、過酸化水素水濃度が0.8重量%、塩酸濃度が0.1重量%のケイ酸水溶液1020gを得た。この水溶液のpHは、1.4であり、そのゲル化時間は、常温でおよそ72時間であった。このケイ酸水溶液の一部320gを90℃の温浴で1.5時間熟成させた。熟成させた後、20gのモノエタノールアミンに、攪拌しながら添加した。このときのpHは10.6であった。この溶液を100℃に加熱し、250g/minの速度で循環させながら、残部のケイ酸水溶液700gを約2.3g/minの速度で約5時間添

50g/minの速度で循環させながら、残部のケイ酸水溶液700gを約2.3g/minの速度で約5時間添加し、pH10.3、シリカ濃度3.92重量%のシリカゾル1040gを得た。ケイ酸水溶液の添加は、循環途上で行った。

得られたコロイダルシリカの粒子成長速度を測定した。その結果を第1図3に示した。

#### 実施例4

市販のケイ酸ソーダ濃厚溶液(日本化学工業株式会社製、Jケイ酸ソーダ3号)をシリカ含量5重量%に希釈した。この水溶液を活性化されたカチオン性のイオン交換樹脂(日本練水機販売 ダイアイオンSK1B)に通し、ケイ酸ソーダからナトリウムを除去した。この水溶液に、過酸化水素水と塩酸を加えて、シリカ濃度が4重量%、過酸化水素水濃度が0.1重量%、塩酸濃度が0.05重量%のケイ酸水溶液1020gを得た。この水溶液の一部320gを90℃の温浴で2時間熟成させた。熟成させた後、15gのモノエタノールアミンに、攪拌しながら添加した。このときのpHは10.6であった。この溶液を100℃に

加し、pH10.2、シリカ濃度3.92重量%のシリカゾル1040gを得た。ケイ酸水溶液の添加は、循環途上で行った。

得られたコロイダルシリカの粒子成長速度を測定した。その結果を第1図2に示した。

#### 実施例3

市販のケイ酸ソーダ濃厚溶液(日本化学工業株式会社製、Jケイ酸ソーダ3号)をシリカ含量5重量%に希釈した。この水溶液を活性化されたカチオン性のイオン交換樹脂(日本練水機販売 ダイアイオンSK1B)に通し、ケイ酸ソーダからナトリウムを除去した。この水溶液に、過酸化水素水と塩酸を加えて、シリカ濃度が4重量%、過酸化水素水濃度が0.05重量%、塩酸濃度が0.1重量%のケイ酸水溶液1020gを得た。この水溶液のpHは1.6であり、そのゲル化時間は、常温でおよそ72時間であった。このケイ酸水溶液の一部320gを90℃の温浴で2.5時間熟成させた。熟成させた後、20gのモノエタノールアミンに、攪拌しながら添加した。このときのpHは10.7であった。この溶液を100℃に加熱し、2

加熱し、250g/minの速度で循環させながら、残部のケイ酸水溶液700gを約2.3g/minの速度で約5時間添加し、pH10.3、シリカ濃度3.94重量%のシリカゾル1035gを得た。ケイ酸水溶液の添加は、循環途上で行った。

得られたコロイダルシリカの粒子成長速度を測定した。その結果を第1図4に示した。

#### 実施例5

市販のケイ酸ソーダ濃厚溶液(日本化学工業株式会社製、Jケイ酸ソーダ3号)をシリカ含量5重量%に希釈した。この水溶液を活性化されたカチオン性のイオン交換樹脂(日本練水機販売 ダイアイオンSK1B)に通し、ケイ酸ソーダからナトリウムを除去した。この水溶液に、過酸化水素水と塩酸を加えて、シリカ濃度が4重量%、過酸化水素水濃度が0.1重量%、塩酸濃度が0.2重量%のケイ酸水溶液1020gを得た。この水溶液のpHは1.1であり、そのゲル化時間は、常温でおよそ72時間であった。このケイ酸水溶液の一部320gを90℃の温浴で2時間熟成させた。熟成させた後、25gのモノエタノール

ルアミンに、攪拌しながら添加した。このときのpHは10.5であった。この溶液を100℃に加熱し、250 g/minの速度で循環させながら、残部のケイ酸水溶液700 gを約2.3 g/minの速度で約5時間添加し、pH10.0、シリカ濃度3.90重量%のシリカゾル1045 gを得た。ケイ酸水溶液の添加は、循環途上で行った。

得られたコロイダルシリカの粒子成長速度を測定した。その結果を第1図5に示した。

#### 比較例1

市販のケイ酸ソーダ濃厚溶液(日本化学工業株式会社製、Jケイ酸ソーダ3号)をシリカ含量4重量%に希釈した。この水溶液を活性化されたカチオン性のイオン交換樹脂(日本練水㈱販売 ダイアイオンSK1B)に通し、ケイ酸ソーダからナトリウムを除去した。この水溶液のpHは3.0であり、そのゲル化時間は、常温でおよそ48時間であった。このケイ酸水溶液の一部320 gを90℃の温浴で2時間熟成させた。熟成させた後、10 gのモノエタノールアミンに、攪拌しながら添加した。このときのpHは10.

7であった。この溶液を100℃に加熱し、250 g/minの速度で循環させながら、残部のケイ酸水溶液700 gを約2.3 g/minの速度で約5時間添加し、pH10.4、シリカ濃度3.96重量%のシリカゾル1030 gを得た。添加は、循環途上で行った。

得られたコロイダルシリカの粒子成長速度を測定した。その結果を第1図1'に示した。

#### 比較例2

市販のケイ酸ソーダ濃厚溶液(日本化学工業株式会社製、Jケイ酸ソーダ3号)をシリカ含量5重量%に希釈した。この水溶液を活性化されたカチオン性のイオン交換樹脂(日本練水㈱販売 ダイアイオンSK1B)に通し、ケイ酸ソーダからナトリウムを除去した。この水溶液に、過酸化水素水と塩酸を加えて、シリカ濃度が4重量%、過酸化水素水濃度が1.5重量%、塩酸濃度が0.1重量%のケイ酸水溶液1020 gを得た。この水溶液のpHは1.1であり、そのゲル化時間は、常温でおよそ48時間であった。このケイ酸水溶液の一部320 gを90℃の温浴で1時間熟成させた。熟成させた後、20 gのモノエタノール

アミンに、攪拌しながら添加した。このときのpHは10.3であった。この溶液を100℃に加熱し、250 g/minの速度で循環させながら、残部のケイ酸水溶液を約2.3 g/minの速度で添加したところ、1時間経過後反応液はゲル化した。

得られたコロイダルシリカの粒子成長速度を測定した。その結果を第1図2'に示した。

第1図より本発明に係る方法によって、塩基性有機化合物の存在下で、アルカリ金属を含まないコロイダルシリカを粒子成長させると、成長速度が速いことが明らかとなる。

なお、以上の実施例1~5及び比較例1~2の条件を表として示すと第1表の通りである。

		実施例1	2	3	4	5	比較例1	2
酸化剤(H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )の添加量(Wt%)		0.1	0.8	0.05	0.1	0.1	-	1.5
硫酸(HCl)の添加量(Wt%)		0.1	0.1	0.1	0.05	0.2	-	0.2
酸化剤、硫酸添加後のケイ酸水溶液のpH		1.5	1.4	1.6	1.8	1.1	3.0	0.8
酸性熟成	温度(℃)	90	90	90	90	90	90	90
	時間	2時間	1.5時間	2.5時間	2時間	2時間	2時間	1時間
MEA添加後のケイ酸水溶液のpH		10.7	10.6	10.7	10.6	10.5	10.7	10.3
備考		反応開始1時間後ゲル						

MEAは、モノエタノールアミンを意味する。

4. 図面の簡単な説明

第1図は、各実施例及び比較例における添加時間に対する透過度を示す。

出願人 日本モンサント株式会社  
代理人 弁理士 田 中 宏

第1図

